

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-214008

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/60

H 0 1 M 4/60

4/02

4/02

B

10/39

10/39

Z

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-15856

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月28日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 外郎 正

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

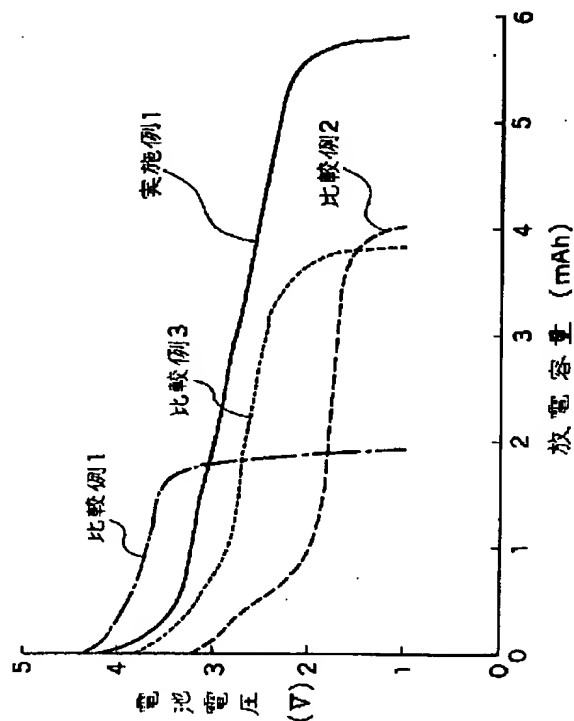
(74) 代理人 弁理士 石井 和郎

(54) 【発明の名称】 複合電極、その製造方法、およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 単体硫黄の高容量という特徴を損なわずに、高い電圧が得られ、かつ良好な充放電サイクル特性が得られる複合電極を提供する。

【解決手段】 有機硫黄化合物、ポリアニリン、及び単体硫黄よりなる複合電極。この複合電極は、金属銅、銀などからなる粉末を含むか、金属銅、銀などからなる支持体を有することが好ましい。この電極を正極に用い、金属リチウム負極と組み合わせると、3.5～2.0Vの間に放電電圧を与える大容量のリチウム二次電池が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子中に少なくとも 1 個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物、ポリアニリン、および単体硫黄を含有することを特徴とする複合電極。

【請求項 2】 分子中に少なくとも 1 個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物とポリアニリンと単体硫黄を含有する組成物、および少なくとも表面が金属銅、銀、銅合金または銀合金からなり前記組成物を担持した支持体を具備することを特徴とする有機硫黄化合物を含有する複合電極。

【請求項 3】 分子中に少なくとも 1 個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物、ポリアニリン、単体硫黄、および少なくとも表面が金属銅、銀、銅合金または銀合金の粉末を含有する組成物、ならびに前記組成物を担持した導電性支持体を具備することを特徴とする複合電極。

【請求項 4】 分子中に少なくとも 1 個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物を N-R-2-ピロリドン (R は水素原子またはアルキル基) に溶解し溶液 a を得る第 1 工程、ポリアニリン粉末を溶液 a に添加混合する第 2 工程、単体硫黄粉末を溶液 a に添加混合しスラリーを得る第 3 工程、および得られたスラリーを導電性基体上に塗布し、真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱する第 4 工程を有することを特徴とする複合電極の製造方法。

【請求項 5】 分子中に少なくとも 1 個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物を N-R-2-ピロリドン (R は水素原子またはアルキル基) に溶解し溶液 a を得る第 1 工程、ポリアニリン粉末を溶液 a に添加混合する第 2 工程、単体硫黄粉末を溶液 a に添加混合しスラリーを得る第 3 工程、および得られたスラリーを少なくとも表面が金属銅、銀、銅合金または銀合金からなる支持体に塗布し、真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱する第 4 工程を有することを特徴とする有機硫黄化合物を含有する複合電極の製造方法。

【請求項 6】 分子中に少なくとも 1 個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物を、N-R-2-ピロリドン (R は水素原子またはアルキル基) に溶解し溶液 a を得る第 1 工程、少なくとも表面が金属銅、銀、銅合金または銀合金からなる粉末を溶液 a に添加混合する第 2 工程、ポリアニリン粉末を溶液 a に添加混合する第 3 工程、単体硫黄粉末を溶液 a に添加混合しスラリーを得る第 4 工程、および得られたスラリーを導電性支持体に塗布し、真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱する第 5 工程を有することを特徴とする有機硫黄化合物を含有する複合電極の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1～3 のいずれかに記載の有機硫黄化合物を含有する複合電極、リチウムを活物質とする負極、および非水電解質を具備するリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池、エレクトロクロミック表示素子、センサー、メモリー等の電気化学素子に用いられる有機硫黄化合物を含む複合電極、その製造方法、およびこの複合電極を正極に用いたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】1971年に導電性のポリアセチレンが発見されて以来、導電性高分子を電極材料に用いると軽量で高エネルギー密度の電池や、大面積のエレクトロクロミック素子、微小電極を用いた生物化学センサー等の電気化学素子が期待できることから、導電性高分子電極が盛んに検討されている。ポリアセチレンは不安定で電極としては実用性に乏しいことから、他のπ電子共役系導電性高分子が検討され、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリチオフェンといった比較的安定な高分子が開発され、これらを正極に用いたリチウム二次電池が開発されるに及んでいる。これらの電池のエネルギー密度は40～80Wh/kgと言われている。高エネルギー密度が期待できる有機材料として、分子中にチオール基またはチオレート基を含有する有機硫黄化合物がある。

【0003】これらの有機化合物のうち、米国特許第4,833,048号には、 $M^+-S-R-S^--M^+$  (Rは脂肪族または芳香族の有機基、Sは硫黄、M'はプロトンまたは金属カチオン) で表される化合物が提案されている。この化合物は電解酸化によりS-S結合を介して互いに結合し、

$M^+-S-R-S-S-R-S-S-R-S-S-M^+$  のような形でポリマー化する。こうして生成したポリマーは、電解還元により元のモノマーに戻る。カチオン

(M') を供給、捕捉する金属Mと有機ジスルフィド系化合物を組み合わせた金属-イオウ二次電池が前述の米国特許に提案されている。エネルギー密度は150～200Wh/kgである。さらに、200Wh/kg以上の高容量・高エネルギー密度を与える電極材料として米国特許第5,523,179号には単体硫黄が提案されている。

【0004】しかしながら、単体硫黄の酸化還元反応は室温では遅く、大電流を取り出すことが困難である。また、金属リチウムを負極とした電池を構成した際、約2Vの低い電池電圧しか得られない。このような電池を室温下で動作させると、酸化還元反応が遅く電極反応抵抗が高いので、2V以下の低い動作電圧しか得られないという欠点がある。コバルト酸リチウム等の遷移金属酸化物を正極に用いたリチウム電池では、3.6Vを越える高い動作電圧が得られる。このような高い動作電圧を有する電池は、1個で電子機器を動作することができる。しかし、単体硫黄を正極とするリチウム電池では、2個の電池を直列に接続して電圧を上げる必要がある。

【0005】一方、分子内にチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物のうち、前記のような特定の有機ジスルフィド化合物は、金属リチウム負極と組み合わせると3V以上の高い電池電圧が得られる。しかし、これらの化合物は、酸化還元（充放電）を繰り返すと、電極容量が徐々に減少するという問題がある。これは、次の理由による。有機ジスルフィド化合物を酸化（充電）すると、電気絶縁性でかつイオン伝導性に乏しいポリジスルフィド化合物が生成する。ポリジスルフィド化合物は電解質に対する溶解性が乏しい。一方、このポリジスルフィド化合物が還元（放電）によりモノマー化した際に生成する有機ジスルフィドモノマーは、電解質に対する溶解性が高い。従って、酸化還元を繰り返すと、モノマー化したジスルフィドが一部電解質に溶解し、溶解したモノマーは、電極中にもともと位置していた場所と異なる場所でポリマー化する。そして、カーボン等の導電剤から離れてポリマー化して析出したポリジスルフィド化合物は、電極内の電子・イオン伝導のネットワークから孤立し、電極反応に関与しなくなる。酸化還元を繰り返すと、孤立するポリジスルフィド化合物が増加して、電池の容量が徐々に低下する。また、溶解性の高い有機ジスルフィドモノマーは、動きやすく、正極からセパレータまたは電解質内、さらには負極側に散逸する。このため、有機ジスルフィド化合物を含む電極を正極に用いた電池では、充放電効率が下がったり、充放電サイクル寿命が短くなったりするという欠点を有していた。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解決し、単体硫黄の高容量、高エネルギー密度という特徴を損なわず、かつ室温下でも酸化還元反応が速く進行する複合電極を提供することを目的とする。本発明は、また、有機硫黄化合物の高エネルギー密度という特徴を損なわず、かつ充放電効率がよく保持され、良好な充放電サイクル特性が得られる複合電極を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の複合電極は、分子中に少なくとも1個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物、ポリアニリン、および単体硫黄を含む組成物からなることを特徴とする。本発明の複合電極は、前記の組成物を担持する導電性支持体を有することが好ましい。さらに、前記支持体の少なくとも表面を金属銅、銀、銅合金または銀合金で構成するか、前記組成物が少なくとも表面が金属銅、銀、銅合金または銀合金からなる粉末を含有する構成が好ましい。

【0008】本発明の複合電極の製造方法は、分子中に少なくとも1個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物をN-R-2-ピロリドン（Rは水素原子または $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ などのアルキル基を表

す。）に溶解し溶液aを得る第1工程、ポリアニリン粉末を溶液aに添加混合する第2工程、単体硫黄粉末を溶液aに添加混合しスラリーを得る第3工程、および得られたスラリーを導電性支持体に塗布し、真空中またはアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中で加熱する第4工程を有する。ここで、前記組成物が金属銅、金属銀などの粉末を含む電極を製造する際は、まず前記有機硫黄化合物をN-R-2-ピロリドンに溶解し、その溶液aに金属銅、金属銀などの粉末を添加混合し、しかる後にポリアニリン粉末、次いで単体硫黄粉末をそれぞれ添加混合する工程をとるのが好ましい。溶液の粘度を高くするポリアニリンの添加を有機硫黄化合物を溶解した後、またはさらに金属銅、金属銀などの粉末を添加混合した後に行うので、有機硫黄化合物およびポリアニリンが均一にかつ高濃度にN-R-2-ピロリドンに溶解した溶液を得ることができる。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の複合電極は、単体硫黄を含むことから、ポリアニリン（以下PANで表す。）と有機硫黄化合物（以下SSであらわす。）のみからなる複合電極に較べて大きな容量が得られる。単体硫黄は、重量当たり1675Ah/kgの大きな理論容量を有しているが、室温下では酸化還元反応の可逆性に乏しく、利用率も20%以下と低い。しかし、PANおよびSSと複合化して用いると、80%以上の高い利用率で、しかも高い可逆性が得られる。また、単体硫黄だけでは、金属リチウム負極と組み合わせた場合、2Vの電池電圧しか得られないが、PANおよびSSと組み合わせることにより、3V以上の高い電池電圧が得られる。さらに、SSの（ポリ）チオレートアニオン、単体硫黄の（ポリ）チオレートアニオンがPANにドーピングし、導電体を形成する。このため、本発明の複合電極内においては、電子の伝達経路が分子レベルで形成され、酸化還元反応がスムーズに進行することが可能である。

【0010】次に、SS、PAN、およびN-R-2-ピロリドン（以下NAPで表す。）よりなるインクに硫黄単体を混合して得られた組成物を支持体に塗布し、加熱することにより、残存NAP量が実質上ゼロである複合電極を得ることができる。NAPは、酸化還元反応に寄与しない材料であるから、NAPの含有量を実質上ゼロとすることにより、重量当たり大きな容量の複合電極を得ることができる。

【0011】複合電極の構成成分の一つである金属銅または金属銀は、充放電反応によりポリアニリンおよびSSと複合体を形成し、SSおよびSSとポリアニリンの複合体が電解質に溶解し、正極から散逸するのを防止する作用がある。このため、優れた充放電サイクル寿命を得ることができる。さらに、本発明の複合電極は、ポリアニリンとSSのみの複合電極に較べ、より平坦な電圧を与える。

【0012】SSとしては、一般式  $(R(S)_y)_n$  で表される化合物を用いることができる。Rは脂肪族基、芳香族基、Sは硫黄、yは1以上の整数、nは2以上の整数である。HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH で表されるジチオグリコール、C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S(SH)<sub>2</sub>で表される2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>で表されるs-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>で表される7-メチル-2, 6, 8-トリメルカプトプリン、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>で表される4, 5-ジアミノ-2, 6-ジメルカプトピリミジン等が用いられる。何れも市販品をそのまま用いることができる。また、これらのSSを、沃素、フェリシアン化カリウム、過酸化水素等の酸化剤を用いて化学重合法により、または電解酸化法により重合したSSのダイマー、テトラマーを含む重合物を用いることができる。さらに、SSとしては、 $(CS_x)_n$  ( $x=0.5 \sim 2$ ,  $n=2$ 以上の数) で表されるポリカーボンジスルフィドを用いることができる。

【0013】ポリアニリンとしては、アニリンまたはその誘導体を化学重合法または電解重合法により重合して得られるものが用いられる。特に、脱ドーブ状態の還元性ポリアニリンは、有機ジスルフィドモノマーを有効に捕捉するので好ましい。ポリアニリンの還元度(RDI)は、ポリアニリンをN-メチル-2-ピロリドンに微量溶解した溶液の電子吸収スペクトル、すなわち、640nm付近の長波長側に現れるキノンジイミン構造に起因する吸収ピークの強度( $I_{640}$ )と340nm付近の短波長側に現れるパラ置換ベンゼン構造に起因する吸収ピークの強度( $I_{340}$ )との比、 $RDI = I_{640}/I_{340}$ で表すことができる。RDIが0.5以下のポリアニリンが好適に用いられる。ポリアニリンの脱ドーブの程度は、伝導度により表される。伝導度が、10-5S/cm以下のポリアニリンが好適に用いられる。

【0014】本発明の製造方法に用いるNAPとしては、市販の試薬をそのまま、またはゼオライト吸着剤により水分を20ppm以下に低減したものをを用いることができる。ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン等を用いることができる。

【0015】本発明に用いる導電性支持体には、カーボンブラックとフッ素樹脂からなる多孔性のカーボンフィルム、チタン、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属箔、ポリアニリンやポリピロール等の導電性高分子膜フィルム、または導電性高分子膜フィルムを塗着または被覆した金属箔やカーボンフィルムを用いることができる。

【0016】本発明に用いるさらに好ましい金属銅などからなる支持体には、純銅および純銀の他に、金、インジウム、錫、鉛等の金属を含有する銅合金または銀合金を用いてもよい。支持体を箔で構成する場合、箔の厚さは0.1μmから100μmが好ましい。また、銅箔ま

たは銀箔をチタン、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属箔と積層したクラッド材や、銅メッキまたは銀メッキしたチタン、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属箔を用いてもよい。銅箔、銀箔、クラッド材は、表面が平坦または凹凸形状のもの、規則的または不規則な複数の貫通孔を有するものを用いることができる。電極組成物に添加する金属銅などの粉末には、粉末状または繊維状の金属銅、金属銀、銅合金または銀合金が用いられる。これらは、粒径、または繊維径、繊維長が100オングストロームから10μmのものが好ましい。さらに、アクリル樹脂等の合成樹脂の粒子の表面を銅、銀、銅合金または銀合金でコーティングした材料を用いてもよい。

【0017】単体硫黄は市販の単体硫黄粉末を用いる。純度は99.9%以上が好ましい。粉末の粒径は10μm以下が好ましい。有機硫黄化合物とポリアニリンの割合は、有機ジスルフィド化合物1重量部に対し、ポリアニリンが0.01~10重量部が好ましい。電極組成物に添加する金属銅、銅合金、銀、または銀合金の粉末の割合は、有機硫黄化合物とポリアニリンとの合計量1重量部に対し0.01~10重量部が好ましい。硫黄単体は、有機硫黄化合物1重量部に対し、0.1~10重量部、好ましくは、0.5から2重量部を用いる。

【0018】SSが還元して塩を形成する際の金属カチオンM<sup>+</sup>には、前述の米国特許に述べられているアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンに加えて、銅カチオン、銀カチオンを用いることができる。本発明の複合電極には、導電性をさらに高める目的で導電剤を添加してもよい。このような導電剤には、黒鉛粉末、黒鉛繊維、アセチレンブラック粉末等の炭素粉末または繊維、ポリアニリン以外のポリピロールやポリチオフェン等の導電性高分子がある。

【0019】本発明の複合電極には、金属カチオンM<sup>+</sup>を含有する電解質を添加してもよい。このような電解質としては、有機ジスルフィドモノマーの拡散移動がしにくい固体状または半固体状の高分子電解質が好ましい。ポリエチレンオキシドにLiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>等のリチウム塩を溶解したポリマー固体電解質、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の非水溶媒中にLiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>等のリチウム塩を溶解した電解液をポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシドのような高分子でゲル化した半固体状の高分子電解質が有効に用いられる。NAPに前記リチウム塩を1M程度溶解した液体電解質を添加してもよい。さらに、本発明の複合電極には、製膜性を高めかつ高い膜強度を得る目的で、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジン、ポリ弗化ビニリデン等の有機高分子バインダーを添加してもよい。本発明によるリチウム二次電池は、上記の複合電極を正極とし、非水電解質、およびリチウムを活物質とする負極

を具備する。リチウムを活物質とする負極には、金属リチウム、リチウム合金、リチウムが可逆的に出入りできる炭素材料およびリチウム含有複合酸化物などが用いられる。

#### 【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

《実施例1》2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール（以下、DMcTと呼ぶ）の粉末1.5g、ポリアニリン（日東電工製、商品名アニリド）をアルカリ溶液中で脱ドーブしヒドラジンで還元して得た伝導度10-8S/cm、RDI値が0.26の脱ドーブ還元ポリアニリン粉末1.0g、アセチレンブラック粉末0.25g、単体硫黄粉末1.0g、およびアクリロニトリル/メチルアクリレートコポリマー粉末（共重合モル比=95/5、数平均分子量400,000）0.15gを粉砕混合した。一方、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート混合溶媒（容積比1:1）に1MのLiBF<sub>4</sub>及び0.5MのLiPF<sub>6</sub>を溶解して電解液を調製した。この電解液3.0gを前記の混合物に添加混練し、その混合物を75℃においてヒートプレスローラにて厚さ100μmのシートに成形した。このシートを、厚さ25μm、開口率65%の銅メッシュのシートと重ね、再度75℃においてヒートプレスローラで成形して、銅メッシュのシートを芯材とする厚さ55μmの複合電極シートを得た。得られた複合電極を2×2cm角に切断した。

【0021】《実施例2》N-メチルー2-ピロリドン（以下、NMPで表す）7.0gにDMcT粉末2.0gを溶解したのち、実施例1と同じ伝導度が10-8S/cm、RDI値が0.26の脱ドーブ還元ポリアニリン粉末1.0gをさらに溶解して青緑色の粘ちようなDMcT-PAn-NMP溶液を得た。この溶液に、単体硫黄粉末1.0gを添加混合してスラリーを調製した。このスラリーを、ギャップが150μmのアプリケータを用いて厚さ10μmの金属銅箔上に塗布した後、アルゴンガス気流中において80℃で15分間加熱し、さらに、真空中において70℃で60分間加熱し、厚さ35μmの複合電極を得た。得られた複合電極を2×2cm角に切断した。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.2重量%であった。

【0022】《実施例3》NMP7.0gに4, 5-ジアミノ-2, 6-ジメルカプトピリミジン（以下、DDPyと呼ぶ）の粉末2.0gを溶解したのち、ポリアニリン（日東電工製、商品名アニリド）をアルカリ溶液中で脱ドーブしヒドラジンで還元して得た伝導度が10-8S/cm、RDI値が0.30の脱ドーブ還元ポリアニリン粉末1.0gをさらに溶解し、さらに、NMPを9.7g添加して青緑色のDMcT-PAn-NMP溶

液を得た。この溶液に、アセチレンブラック粉末を0.25g、および単体硫黄粉末1.0g添加して均一に混合し黒色のスラリーを得た。この黒色のスラリーを、ギャップが250μmのアプリケータを用いて厚さ30μmの金属銅箔上に塗布した後、アルゴンガス気流中において80℃で15分間加熱し、さらに、真空中70℃で60分間加熱し、厚さ55μmの複合電極を得た。得られた複合電極を2×2cm角に切断した。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.1重量%であった。

【0023】《比較例1》単体硫黄粉末を含まない以外は実施例1と同様にして厚さ55μmの複合電極を得た。

【0024】《比較例2》還元ポリアニリン粉末を含まない以外は実施例1と同様にして厚さ55μmの複合電極を得た。

【0025】《比較例3》DMcT粉末を含まない以外は実施例1と同様にして厚さ55μmの複合電極を得た。

【0026】《比較例4》単体硫黄を含まない以外は実施例2と同様にして厚さ35μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量はNMPの仕込み量100重量%に対し12.5重量%であった。

【0027】《比較例5》単体硫黄を含まない以外は実施例3と同様にして厚さ53μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し11.5重量%であった。

【0028】以上の実施例1～3、および比較例1～5で得た各電極を正極として図1のようなリチウム電池を組み立てた。図1において、1は正極を表す。この正極1と、厚み0.2mmのゲル電解質からなるセパレータ層2、および厚み0.3mmの金属リチウム箔からなる負極3を積層して2×2cm角の発電素子をつくり、これを上下2枚の外装フィルム4で密閉した。ゲル電解質は、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネートの混合溶媒（容積比1:1）に1MのLiBF<sub>4</sub>および0.5MのLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液20.7gでポリアクリロニトリル3.0gをゲル化して調製した。外装フィルムは、アルミをラミネートした樹脂フィルムからなり、上下のフィルムの溶着部から正極および負極のリード（図示しない）が引き出している。

【0029】上記の各電池を20℃において1mAの一定電流で、4.35～1.0Vの範囲で繰り返し充放電し、各充放電サイクルにおける放電容量（単位：mAh）を測定し、充放電サイクル特性を評価した。結果を表1に示す。また、実施例1および比較例1～3の正極を用いた電池について、充放電第5サイクル目の放電曲

線を図2に示す。

【0030】

\*【表1】

\*

	放電容量 (mAh)			
	充放電サイクル数			
	1	5	30	50
実施例1	6.0	5.8	5.5	5.3
実施例2	5.2	4.9	4.6	4.3
実施例3	5.0	4.9	4.6	4.2
比較例1	2.2	1.9	1.7	1.5
比較例2	5.6	4.0	2.8	1.6
比較例3	4.6	3.8	3.3	2.8
比較例4	1.8	1.8	1.5	1.3
比較例5	1.6	1.7	1.5	1.2

【0031】以上の結果から明かなように、本発明に従う実施例1の複合電極を用いた電池では、対応する比較例1、2、3の複合電極を用いた電池に比べ、放電容量が大きく、高い電池電圧が得られ、かつ充放電サイクル中の放電容量の低下が小さい。また、本発明に従う実施例2または3の複合電極では、残存NMP量が実質上ゼロであり、電池反応に関与しない（容量を与えない）NMPを実質上含まない。

【0032】《実施例4》NMP 7.0gにDMcT粉末2.0gを溶解したのち、実施例1と同じ伝導度が10-8S/cm、RDI値が0.26の脱ドーブ還元ポリアニリン粉末1.0gをさらに溶解して青緑色の粘りようなDMcT-PAn-NMP溶液を得た。この溶液に、単体硫黄粉末1.0gを添加混合してスラリーを調製した。このスラリーを、ギャップが150μmのアプ  
リケータを用いて厚さ10μmの金属銅箔上に塗布した  
後、アルゴンガス気流中において80℃で15分間加熱  
し、さらに、真空中70℃で60分間加熱し、厚さ35  
μmの複合電極を得た。得られた複合電極を2×2cm  
角に切断した。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕  
込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、N  
MPの仕込み量100重量%に対し0.2重量%であつ  
た。

【0033】《実施例5》NMP 7.0gにDMcT粉末2.0gを溶解した後、実施例3と同じ伝導度が10  
-8S/cm、RDI値が0.30の脱ドーブ還元ポリア  
ニリン粉末1.0gを溶解し、さらに、NMPを9.7  
g添加して青緑色のDMcT-PAn-NMP溶液を得  
た。この溶液に、アセチレンブラック粉末を0.25g  
および単体硫黄粉末1.0g添加して均一に混合し黒色  
のスラリーを得た。この黒色のスラリーを、ギャップが  
250μmのアプ  
リケータを用いて厚さ30μmの金属  
銅箔上に塗布した後、アルゴンガス気流中において80  
℃で15分間加熱し、さらに、真空中70℃で60分間  
加熱し、厚さ55μmの複合電極を得た。得られた複合電  
50

極を2×2cm角に切断した。真空加熱前後の複合電極  
の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの  
残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.1  
重量%であった。

【0034】《実施例6》NMP 7.5gにs-トリ  
アジン-2,4,6-トリチオール（以下、TTAと呼  
ぶ）の粉末1.5gを溶解した後、ポリアニリン（日東  
電工製、商品名アニリド）をアルカリ溶液中で脱ドー  
ブしヒドラジンで還元して得た伝導度が10-8S/cm、  
RDI値が0.18の脱ドーブ還元ポリアニリン粉  
末1.0gを溶解しTTA-PAn-NMP溶液を得  
た。さらに、単体硫黄粉末を1.0gおよびアセチレン  
ブラック粉末を0.5g添加して均一に混合し黒色のス  
ラリーを得た。この黒色のスラリーを、ギャップが25  
0μmのアプ  
リケータを用いて厚さ30μmの金属銅箔  
上に塗布した後、アルゴンガス気流中において80℃で  
15分間加熱し、さらに、真空中80℃で60分間加熱  
し、厚さ58μmの複合電極を得た。得られた複合電極を  
2×2cm角に切断した。真空加熱前後の複合電極の重  
量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存  
量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.05重  
量%であった。

【0035】《実施例7》NMP 7.0gにDMcTを  
2.0g溶解しDMcT-NMP溶液を得た。この溶液  
に、平均粒径が1μmの金属銅粉末0.5gを添加し、  
少し赤味を帯びたインクを得た。このインクに、ポリ  
アニリン（日東電工製、商品名アニリド）をアルカリ溶  
液中で脱ドーブしヒドラジンで還元して得た伝導度が1  
0-8S/cm、RDI値が0.28の脱ドーブ還元ポリ  
アニリン粉末1.0gを添加し、溶解した。さらに、単  
体硫黄粉末1.0gを添加混合した。得られたインク  
を、厚さ10μmのチタン箔上に150μmギャップの  
アプ  
リケータを用いて塗布し、Arガス気流中において  
80℃で15分間加熱した後、1cmHgの減圧下におい  
て80℃で60分間加熱処理し、厚さ35μmの複合電  
50

極を得た。得られた電極を $2 \times 2 \text{ cm}$ 角に切断した。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.05重量%であった。

【0036】《実施例8》厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔に代えて無電解めっきにより約2000オングストロームの厚さに形成した銀めっき層を有する厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔を用いた以外は、実施例4と同様にして厚さ $35 \mu\text{m}$ の複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.15重量%であった。

【0037】《実施例9》厚さ $30 \mu\text{m}$ の銅箔に代えて無電解めっきにより約 $1 \mu$ の厚さに形成した銀めっき層を有する厚さ $30 \mu\text{m}$ の銅箔を用いた以外は、実施例5と同様にして厚さ $55 \mu\text{m}$ の複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.1重量%であった。

【0038】《実施例10》厚さ $30 \mu\text{m}$ の銅箔に代えて無電解めっきにより約 $2.5 \mu\text{m}$ の厚さに形成した銀めっき層を有する厚さ $35 \mu\text{m}$ の銅箔を用いた以外は、実施例6と同様にして厚さ $62 \mu\text{m}$ の複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.05重量%であった。

【0039】《実施例11》平均粒径が $1 \mu\text{m}$ の金属銅粉末に代えて、平均粒径が $1.5 \mu\text{m}$ の金属銀粉末を用いた以外は実施例7と同様にして厚み $35 \mu\text{m}$ の電極を得た。

【0040】《比較例6》金属銅箔または銀めっきした銅箔に代えて、厚さ $10 \mu\text{m}$ のチタン箔を用いた以外は実施例4または実施例8と同様にして厚さ $35 \mu\text{m}$ の複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.5重量%であった。

【0041】《比較例7》単体硫黄を含まない以外は実施例4または実施例8と同様にして厚さ $35 \mu\text{m}$ の複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し12.5重量%であった。

【0042】《比較例8》金属銅箔または銀めっきした銅箔に代えて、厚さ $30 \mu\text{m}$ のチタン箔を用いた以外は実施例5または実施例9と同様にして厚さ $55 \mu\text{m}$ の複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.6重量%であった。

【0043】《比較例9》単体硫黄を含まない以外は実施例5または実施例9と同様にして厚さ $32 \mu\text{m}$ の複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し13.0重量%であった。

【0044】《比較例10》金属銅箔または銀めっきした銅箔に代えて、厚さ $30 \mu$ のチタン箔を用いた以外は実施例6または実施例10と同様にして厚さ $55 \mu\text{m}$ の複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し1.2重量%であった。

【0045】《比較例11》単体硫黄を含まない以外は実施例5または実施例9と同様にして厚さ $53 \mu\text{m}$ の複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し10.5重量%であった。

【0046】《比較例12》金属銅粉末または金属銀粉末を添加しないインクを用いた以外は実施例7または実施例11と同様にして厚さ $35 \mu\text{m}$ の複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.4重量%であった。

【0047】《比較例13》単体硫黄を含まない以外は実施例7または実施例11と同様にして厚さ $32 \mu\text{m}$ の複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し9.5重量%であった。

【0048】上記の実施例4～11、および比較例6～13の各電極を正極に用いて、実施例1と同様にして図1のようなリチウム電池を組み立てた。ただし、ゲル電解質は、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート混合溶媒（容積比1:1）に1MのLiBF<sub>4</sub>および0.3MのLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液20.7gでポリアクリロニトリル3.0gをゲル化することにより調製した。これらの電池を20℃において、1mAの一定電流で、4.35～1.0Vの範囲で繰り返し充放電し、各充放電サイクルでの放電容量を測定し、充放電サイクル特性を評価した。結果を表2に示す。また、実施例4、比較例6および7の正極を用いた電池について、充放電第5サイクル目の放電電圧を図3に示す。

【0049】

【表2】



	放電容量 (mAh)			
	充放電サイクル数			
	1	5	30	50
実施例 4	5.2	4.9	4.6	4.3
実施例 5	4.8	4.5	4.2	3.8
実施例 6	5.6	5.1	4.8	4.2
実施例 7	4.9	5.1	4.7	4.5
実施例 8	5.5	5.2	4.8	4.5
実施例 9	4.8	4.6	4.3	4.0
実施例 10	5.8	5.3	5.0	4.5
実施例 11	5.0	4.8	4.6	4.4
比較例 6	4.8	4.2	3.3	2.2
比較例 7	1.8	1.8	1.5	1.3
比較例 8	4.5	4.0	3.2	2.0
比較例 9	1.6	1.7	1.4	1.2
比較例 10	5.3	4.4	3.4	2.4
比較例 11	2.1	1.8	1.6	1.5
比較例 12	4.6	4.1	3.4	2.3
比較例 13	1.7	1.6	1.5	1.3

【0050】以上の結果から明らかなように、本発明に従う複合電極を用いた電池は、それぞれ対応する比較例\*

\*の複合電極を用いた電池に較べ、放電容量が大きくかつ充放電サイクル中の放電容量の低下が小さい。

【0051】

【発明の効果】本発明の複合電極は、従来の二次電池く  
らべ大きな容量を有し、かつ高い電圧を有する電池を与  
える。さらに、本発明の複合電極は、充放電中において  
正極活物質の正極内からの散逸が軽減され、充放電中の  
放電容量の低下の少ない高エネルギー密度二次電池を与  
える。なお、実施例では、電池に適用した例のみを示し  
たが、本発明の複合電極を対極に用いると、発色・退色  
速度の速いエレクトロクロミック素子や、応答速度の早  
いグルコースセンサー等の生物化学センサーを得ること  
ができる。また、書き込み・読み出し速度の速い電気化  
学アナログメモリーを構成することもできる。

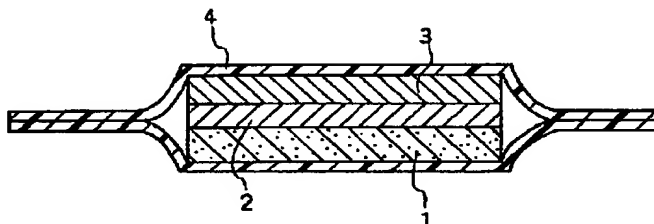
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において電極の性能評価に用い  
たリチウム電池の縦断面略図である。

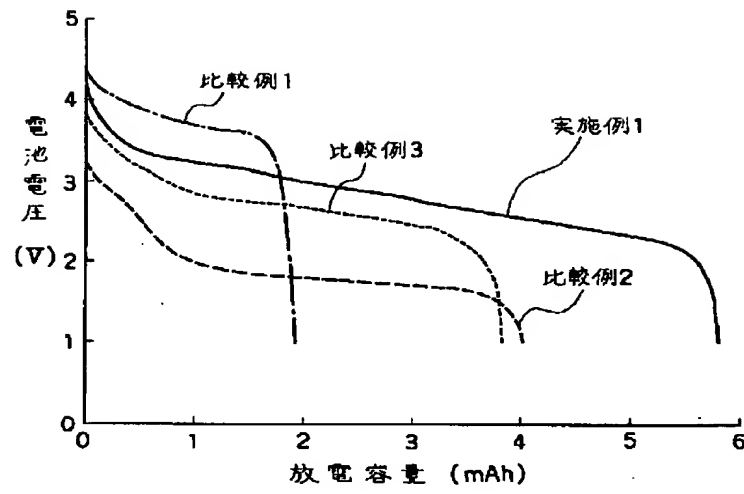
【図2】実施例1、および比較例1～3の複合電極を正  
極に用いたリチウム二次電池の放電曲線を示す図であ  
る。

【図3】実施例4、比較例6および比較例7の複合電極  
を正極に用いたリチウム二次電池の放電曲線を示す図で  
ある。

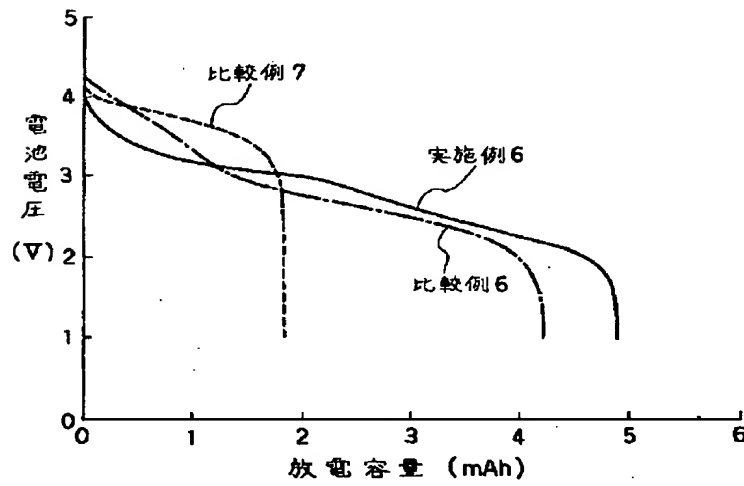
【図1】



【図2】



【図3】



US 6,245,458

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-214008

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 4/02

H01M 10/39

H01M 10/40

(21)Application number : 10-015856(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 28.01.1998

(72)Inventor : TONOMURA TADASHI *not instant  
inventor*

(54) COMPOUND ELECTRODE, MANUFACTURE THEREOF, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode in which redox reaction quickly proceeds even at a room temperature without losing high capacity of elemental sulfur, high energy density characteristic by including an organic sulfur compound having at least one thiol group or thiolate group, polyaniline and elemental sulfur in a molecule.

SOLUTION: An organic sulfur compound having a thiol group or thiolate group in a molecule is dissolved in N-R-2-pyrrolidone (R is hydrogen atom or an alkyl group) to obtain a solution (a), and polyaniline powder is added and mixed with the solution (a), and furthermore elemental sulfur powder is added and mixed with the solution (a) to obtain a slurry. This slurry is applied on a conductive base, and this conductive base is heated in a vacuum or an inert gas atmosphere to produce a compound electrode. As a polyaniline, a material obtained by polymerizing aniline or a derivative thereof with chemical polymerization or electrolytic polymerization is used. Especially, reducible polyaniline in a de-doped condition is effective.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The composite electrode characterized by containing the organosulfur compound which has at least one thiol group or a thio rate machine in a molecule, the poly aniline, and simple substance sulfur.

[Claim 2] The composite electrode containing the constituent containing the organosulfur compound which has at least one thiol group or a thio rate machine in a molecule, the poly aniline, and simple substance sulfur, and the organosulfur compound characterized by providing the base material which the front face consisted of metal copper, silver, a copper alloy, or a silver alloy at least, and supported the aforementioned constituent.

[Claim 3] The composite electrode characterized by providing the organosulfur compound which has at least one thiol group or a thio rate machine in a molecule, the poly aniline, simple substance sulfur and the constituent with which a front face contains the powder of metal copper, silver, a copper alloy, or a silver alloy at least, and the conductive base material which supported the aforementioned constituent in the row.

[Claim 4] The 1st process which dissolves the organosulfur compound which has at least one thiol group or a thio rate machine in a molecule in an N-R-2-pyrrolidone (R is a hydrogen atom or an alkyl group), and obtains Solution a, The 2nd process which carries out addition mixture of the poly aniline powder at Solution a, the 3rd process which carries out addition mixture of the simple substance sulfur powder at Solution a, and obtains a slurry, And the manufacture method of the composite electrode characterized by having the 4th process which applies the obtained slurry on a conductive base and is heated in a vacuum or inert gas atmosphere.

[Claim 5] The 1st process which dissolves the organosulfur compound which has at least one thiol group or a thio rate machine in a molecule in an N-R-2-pyrrolidone (R is a hydrogen atom or an alkyl group), and obtains Solution a, The 2nd process which carries out addition mixture of the poly aniline powder at Solution a, the 3rd process which carries out addition mixture of the simple substance sulfur powder at Solution a, and obtains a slurry, And the manufacture method of the composite electrode containing the organosulfur compound characterized by having the 4th process which applies the obtained slurry to the base material which a front face becomes from metal copper, silver, a copper alloy, or a silver alloy at least, and is heated in a vacuum or inert gas atmosphere.

[Claim 6] The organosulfur compound which has at least one thiol group or a thio rate machine in a molecule The 1st process which dissolves in an N-R-2-pyrrolidone (R is a hydrogen atom or an alkyl group), and obtains Solution a, The 2nd process which carries out addition mixture of the powder with which a front face consists of metal copper, silver, a copper alloy, or a silver alloy at least at Solution a, The 3rd process which carries out addition mixture of the poly aniline powder at Solution a, the 4th process which carries out addition mixture of the simple substance sulfur powder at Solution a, and obtains a slurry, And the manufacture method of the composite electrode containing the organosulfur compound characterized by having the 5th process which applies the obtained slurry to a conductive base material, and is heated in a vacuum or inert gas atmosphere.

[Claim 7] The composite electrode containing an organosulfur compound according to claim 1 to 3, the negative electrode which makes a lithium an active material, and the lithium secondary battery possessing nonaqueous electrolyte.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the composite electrode containing the organosulfur compound used for electrochemistry elements, such as a cell, an electrochromic display device, a sensor, and memory, its manufacture method, and the lithium secondary battery that used this composite electrode for the positive electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the conductive polyacetylene was discovered in 1971, if the conductive polymer has been used for the electrode material, it is lightweight, and since electrochemistry elements, such as a cell of high-energy density, and an electrochromic element of a large area, a biochemistry sensor using the microelectrode, are expectable, the conductive polymer electrode is examined briskly. From a polyacetylene being unstable and it being lacking in practicality as an electrode, other pi-electron conjugated-system conductive polymers were examined, comparatively stable macromolecules, such as the poly aniline, polypyrrole, the poly acene, and the poly thiophene, were developed, and the lithium secondary battery which used these for the positive electrode has reached for developing. The energy density of these cells is said in 40-80Whs/kg. As an organic material which can expect high-energy density, the organosulfur compound containing a thiol group or a thio rate machine is in a molecule.

[0003] The compound expressed with  $M^{+}-S-R-S-M^{+}$  (sulfur and  $M^{+}$  are [ R ] a proton or a metal cation for an aliphatic or aromatic organic machine and S) to U.S. Pat. No. 4,833,048 among these organic compounds is proposed. It joins together mutually through an S-S bond according to electrolytic oxidation, and this compound is polymer-ized in a form like  $M^{+}-S-R-S-S-R-S-S-R-S-M^{+}$ . In this way, the generated polymer returns to the original monomer with electrolytic reduction. The metal-sulfur rechargeable battery which combined Metal M and the organic disulfide system compound which supply a cation ( $M^{+}$ ) and are caught is proposed by the above-mentioned U.S. patent. An energy density is 150-200Whs/kg. Furthermore, simple substance sulfur is proposed by U.S. Pat. No. 5,523,179 as an electrode material which gives high capacity 200Whs [ /kg ] or more and high-energy density.

[0004] However, the oxidation-reduction reaction of simple substance sulfur is difficult to be late and to take out a high current at a room temperature. Moreover, when the cell which used the metal lithium as the negative electrode is constituted, only the low cell voltage of about 2 V is obtained. Since an oxidation-reduction reaction is late and electrode reaction resistance is high when such a cell is operated under a room temperature, there is a fault that only the low operating voltage not more than 2V is obtained. In the lithium cell which used transition-metals oxides, such as a cobalt acid lithium, for the positive electrode, the high operating voltage exceeding 3.6V is obtained. The cell which has such high operating voltage can operate electronic equipment by one piece. However, it is necessary to connect two cells in series and to raise voltage in the lithium cell which makes simple substance sulfur a positive electrode.

[0005] On the other hand, among the organosulfur compounds which have a thiol group or a thio rate machine in a molecule, if the above specific organic disulfide compounds are combined with a metal lithium negative electrode, the high cell voltage beyond 3V will be obtained. However, these compounds have the problem that electrode capacitance decreases gradually, when oxidation reduction (charge and discharge) is repeated. This is based on the following reason. If an organic disulfide compound is oxidized (charge), it will be electric insulation and a scarce poly disulfide compound will generate to ion conductivity. A poly disulfide compound is deficient in the solubility over an electrolyte. The organic disulfide monomer generated on the other hand when this poly disulfide compound monomer-izes by reduction (electric discharge) has the high solubility over an electrolyte. Therefore, if oxidation reduction is repeated, a part of monomer-ized disulfide will dissolve in an electrolyte, and the dissolved monomer will be polymer-ized in the place located from the first in the electrode, and a different place. The poly disulfide compound which is separated from electric conduction agents, such as carbon, polymer-ized, and deposited is isolated from the network of the electron and ionic conduction in an electrode, and stops and participating in electrode reaction. If oxidation reduction is repeated, the isolated poly disulfide compound will increase and the capacity of a cell will fall gradually. Moreover, it is easy to move a soluble organic high disulfide monomer, and it dissipates in a negative-electrode side further in separator or an electrolyte from a positive electrode. For this reason, by the cell which used the electrode containing an organic disulfide compound for the positive electrode, it had the fault to which charge-and-discharge efficiency falls, or a charge-and-discharge cycle life becomes short and to say.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at offering the composite electrode to which such a problem is solved, and the feature of the high capacity of simple substance sulfur and high-energy density is not spoiled, and an oxidation-reduction reaction advances quickly also under a room temperature. The feature of the high-energy density of an organosulfur compound is not spoiled, and charge-and-discharge efficiency is held highly again, and this invention aims at offering the composite electrode from which a good charge-and-discharge cycle property is acquired.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The composite electrode of this invention is characterized by the bird clapper from the constituent which contains in a molecule the organosulfur compound which has at least one thiol group or a thio rate machine, the poly aniline, and simple substance sulfur. As for the composite electrode of this invention, it is desirable to have the conductive base material which supports the aforementioned constituent. Furthermore, the composition whose aforementioned constituent constitute a front face from metal copper, silver, a copper alloy, or a silver alloy at least, or contains at least the powder of the aforementioned base material with which a front face

consists of metal copper, silver, a copper alloy, or a silver alloy is desirable.

[0008] The manufacture method of the composite electrode of this invention is an N-R-2-pyrrolidone (R expresses alkyl groups, such as a hydrogen atom or CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, and n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.) about the organosulfur compound which has at least one thiol group or a thio rate machine in a molecule. The 2nd process which carries out addition mixture of the poly aniline powder at Solution a, the 3rd process which carries out addition mixture of the simple substance sulfur powder at Solution a, and obtains a slurry, and the obtained slurry are applied to a conductive base material, and it has the 4th process heated in a vacuum or inert gas atmosphere, such as an argon and nitrogen. In case the electrode in which the aforementioned constituent contains powder, such as metal copper and metal silver, is manufactured here, it is desirable to dissolve the aforementioned organosulfur compound in an N-R-2-pyrrolidone first, to carry out addition mixture of the powder, such as metal copper and metal silver, at the solution a, and to take the poly aniline powder and the process which subsequently carries out addition mixture of the simple substance sulfur powder, respectively after an appropriate time. Since it carries out after dissolving an organosulfur compound for addition of the poly aniline which makes viscosity of a solution high, or after carrying out addition mixture of the powder, such as metal copper and metal silver, further, the solution which the organosulfur compound and the poly aniline dissolved in the N-R-2-pyrrolidone uniformly at high concentration can be obtained.

[0009]

[Embodiments of the Invention] Since the composite electrode of this invention contains simple substance sulfur, a big capacity is obtained compared with the composite electrode which consists only of a poly aniline (it expresses with Following PAN.), and an organosulfur compound (it expresses with Following SS.). For simple substance sulfur, although it has 1675 Ah(s)/kg [ per weight ] big geometric capacity, under a room temperature, it is lacking in the reversibility of an oxidation-reduction reaction, and a utilization factor is also 20% or less and a low. However, if it composite-izes with PAN and SS and uses, it will be 80% or more of high utilization factor, and, moreover, high reversibility will be acquired. Moreover, although only the cell voltage of 2V is obtained only with simple substance sulfur when it combines with a metal lithium negative electrode, the high cell voltage beyond 3V is obtained by combining with PAN and SS. Furthermore, the thio (poly) rate anion of SS and the thio (poly) rate anion of simple substance sulfur dope to PAN, and form a conductor. For this reason, if it is in the composite electrode of this invention, an oxidation-reduction reaction is able to form an electronic transfer path on molecule level, and to advance smoothly.

[0010] Next, the composite electrode whose amount of residual NAP(s) is parenchyma top zero can be obtained by applying to a base material the constituent which mixed the sulfur simple substance in the ink which consists of SS, PAN, and an N-R-2-pyrrolidone (it expresses with Following NAP.), and was obtained, and heating it. since NAP is a material which does not contribute to an oxidation-reduction reaction, it makes the content of NAP parenchyma top zero -- per weight -- size -- the composite electrode of a \*\*\*\* capacity can be obtained

[0011] The poly aniline and SS and complex are formed by the charge-and-discharge reaction, the complex of SS and SS, and the poly aniline dissolves in an electrolyte, and the metal copper or metal silver which is one of the constituents of a composite electrode has the operation which prevents dissipating from a positive electrode. For this reason, the outstanding charge-and-discharge cycle life can be acquired. Furthermore, the composite electrode of this invention gives flatter voltage compared with the composite electrode of only the poly aniline and SS.

[0012] As an SS, the compound expressed with a general formula (R (S) y) n can be used. For R, an aliphatic machine, an aromatic machine, and S are [ one or more integers and n of sulfur and y ] two or more integers. HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH The dithio glycol expressed, 2 expressed with C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S(SH)<sub>2</sub>, 5-dimercapto - 1, 3, 4-thiadiazole, s-triazine-2,4,6-trithiol expressed with C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, 7-MECHIRU 2 and 6 expressed with C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, 8-trimercapto pudding, 4 expressed with C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, the 5-diamino 2, a 6-dimercapto pyrimidine, etc. are used. All can use commercial elegance as it is. Moreover, the polymerization object containing the dimer of SS which carried out the polymerization of these SSs by the chemistry polymerization method or the electrolytic oxidation method using oxidizers, such as an iodine, potassium ferricyanide, and a hydrogen peroxide, and a tetramer can be used. Furthermore, as an SS, the poly carbon disulfide expressed with n (CS<sub>x</sub>) (x=0.5-2, n= 2 or more numbers) can be used.

[0013] What is obtained as a poly aniline by carrying out the polymerization of an aniline or its derivative by the chemistry polymerization method or the electrolytic polymerization method is used. Since especially the reducing poly aniline of a \*\* dope state catches an organic disulfide monomer effectively, it is desirable. The degree (RDI) of reduction of the poly aniline can express the poly aniline with the ratio of the intensity (I<sub>640</sub>) of the absorption peak resulting from the quinone diimine structure of appearing in an electronic-absorption-spectrum [ of the solution which carried out the minute amount dissolution ], i.e., neighboring 640nm long wavelength, side, and the intensity (I<sub>340</sub>) of the absorption peak resulting from the Para substitution benzene structure of appearing in neighboring 340nm short wavelength side, RDI=I<sub>640</sub> / I<sub>340</sub> to a N-methyl-2-pyrrolidone. 0.5 or less poly aniline is suitably used for RDI. The grade of the \*\* dope of the poly aniline is expressed by conductivity. The poly aniline of 10 to 5 or less S/cm is suitably used for conductivity.

[0014] As NAP used for the manufacture method of this invention, what reduced moisture for the commercial reagent to 20 ppm or less with remaining as it is or the zeolite adsorbent can be used. A pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, an N-ECHIRU 2-pyrrolidone, an N-BUCHIRU 2-pyrrolidone, etc. can be used.

[0015] The metallic foil and carbon film which applied or covered conductive polymer film films, such as metallic foils, such as the porous carbon film and titanium which consist of carbon black and a fluororesin, aluminum, and stainless steel, the poly aniline, and polypyrrole, or the conductive polymer film film can be used for the conductive base material used for this invention.

[0016] You may use the copper alloy or silver alloy containing metals other than a pure copper and virgin silver, such as gold, an indium, tin, and lead, for the base material which consists of still more desirable metal copper used for this invention. When it constitutes a base material from a foil, the thickness of a foil has 0.1 to desirable 100 micrometers. Moreover, you may use metallic foils, such as a clad plate which carried out the laminating of copper foil or the silver leaf to metallic foils, such as titanium, aluminum, and stainless steel, and copper coating or titanium which carried out silver plating, aluminum, stainless steel. That in which a front face has the thing of the shape of flatness or toothing and two or more regular or irregular breakthroughs can be used for copper foil, silver leaf, and a clad plate.

Powdered or fibrous metal copper, metal silver, a copper alloy, or a silver alloy is used for powder, such as metal copper added to an electrode constituent. A 10-micrometer thing has [ these ] particle size or a diameter of fiber, and desirable fiber length from 100A.

Furthermore, you may use the material which coated the front face of the particle of synthetic resin, such as acrylic resin, with copper, silver, the copper alloy, or the silver alloy.

[0017] Simple substance sulfur uses commercial simple substance sulfur powder. 99.9% or more of purity is desirable. A powdered-particle size has desirable 10 micrometers or less. The poly aniline has [ the rate of an organosulfur compound and the poly aniline ] desirable 0.01

- 10 weight section to the organic disulfide compound 1 weight section. The rate of the metal copper added to an electrode constituent, a copper alloy, silver, or the powder of a silver alloy has desirable 0.01 - 10 weight section to the total quantity 1 weight section of an organosulfur compound and the poly aniline. a sulfur simple substance -- the organosulfur-compound 1 weight section -- receiving -- 0.1 - 10 weight section -- 0.5 to 2 weight section is used preferably

[0018] In addition to the alkali-metal cation and alkaline-earth-metal cation which are stated to the above-mentioned U.S. patent, a copper cation and a silver cation can be used for metal cation M+ at the time of SS returning and forming a salt. In the composite electrode of this invention, you may add an electric conduction agent in order to raise conductivity further. There are conductive polymers, such as polypyrrole other than the end of a carbon powder, such as a graphite powder, a graphite fiber, and acetylene black powder, or fiber, and the poly aniline and the poly thiophene, in such an electric conduction agent.

[0019] In the composite electrode of this invention, you may add the electrolyte containing metal cation M+. As such an electrolyte, the polyelectrolyte of the shape of a solid-state which spreading diffusion of an organic disulfide monomer cannot carry out easily, and a semisolid is desirable. the inside of non-aqueous solvents, such as a polymer solid electrolyte which dissolved the lithium salt of LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, and LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> grade in the polyethylene oxide, propylene carbonate, and ethylene carbonate, -- LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, and LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub> and LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> etc. etc. -- the polyelectrolyte of the shape of a semisolid which gelled the electrolytic solution which dissolved lithium salt by the polyacrylonitrile, the polyvinylidene fluoride, the polyacrylic acid, and macromolecule like a polyethylene oxide is used. You may add to NAP the liquid electrolyte which carried out 1M intensity dissolution of the aforementioned lithium salt. Furthermore, to the composite electrode of this invention, you may add organic macromolecule binders, such as a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyridine, and a polyvinylidene fluoride, in order to raise film production nature and to obtain high film intensity. The lithium secondary battery by this invention possesses the negative electrode which makes the above-mentioned composite electrode a positive electrode, and makes nonaqueous electrolyte and a lithium an active material. A carbon material, a lithium content multiple oxide, etc. which a metal lithium, a lithium alloy, and a lithium can frequent in reversible are used for the negative electrode which makes a lithium an active material.

[0020]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

<<example 1>> 2, 5-dimercapto - 1, 3, 4-thiadiazole 1.5g of powder of (being hereafter referred to as DMcT), and the poly aniline (the NITTO DENKO make --) The conductivity which carried out the \*\* dope of the tradename anilide in the alkali solution, and was returned and obtained by the hydrazine 10-8 S/cm, A RDI value 1.0g of \*\* dope reduction poly aniline powder of 0.26, 0.25g of acetylene black powder, Trituration mixture of 1.0g of simple substance sulfur powder and the 0.15g (copolymerization mole-ratio =95/5, number average molecular weight 400,000) of the acrylonitrile / methyl acrylate copolymer powder was carried out. On the other hand, LiPF<sub>6</sub> of LiBF<sub>4</sub> and 0.5M of 1M was dissolved in ethylene carbonate / dimethyl carbonate mixed solvent (volume ratio 1:1), and the electrolytic solution was prepared. Addition kneading of the 3.0g of this electrolytic solution was carried out at the aforementioned mixture, and the mixture was fabricated in the heat press roller on the sheet with a thickness of 100 micrometers in 75 degrees C. This sheet was piled up with the sheet of the copper mesh of 25 micrometers in thickness, and 65% of numerical apertures, was again fabricated by the heat press roller in 75 degrees C, and the composite-electrode sheet with a thickness of 55 micrometers which makes the sheet of a copper mesh a core material was obtained. The obtained composite electrode was disconnected on 2x2cm square.

[0021] <<example 2>> After dissolving 2.0g of DMcT powder in 7.0g (it expresses with NMP hereafter) of N-methyl-2-pyrrolidones, 10-8 S/cm and the RDI value dissolved further 1.0g of \*\* dope reduction poly aniline powder of 0.26, and the same conductivity as an example 1 obtained the \*\*\*\*\* DMcT-PAn-NMP solution of a bluish green color. In this solution, addition mixture of the 1.0g of the simple substance sulfur powder was carried out, and the slurry was prepared. After the gap applied this slurry on metal copper foil with a thickness of 10 micrometers using the applicator which is 150 micrometers, it heated for 15 minutes at 80 degrees C in the argon gas air current, and further, it heated for 60 minutes at 70 degrees C in the vacuum, and the composite electrode with a thickness of 35 micrometers was obtained. The obtained composite electrode was disconnected on 2x2cm square. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 0.2 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0022] <<example 3>> To NMP 7.0g, 4, the 5-diamino 2, a 6-dimercapto pyrimidine the poly aniline (the NITTO DENKO make --) after dissolving 2.0g of powder of (being hereafter referred to as DDPy) The conductivity which carried out the \*\* dope of the tradename anilide in the alkali solution, and was returned and obtained by the hydrazine 10-8 S/cm, 1.0g of \*\* dope reduction poly aniline powder of 0.30 was dissolved further, and further, the RDI value added 9.7g of NMP(s), and obtained the DMcT-PAn-NMP solution of a bluish green color. In this solution, it added 0.25g and 1.0g of simple substance sulfur powder, acetylene black powder was uniformly mixed in it, and the black slurry was obtained in it. After the gap applied this black slurry on metal copper foil with a thickness of 30 micrometers using the applicator which is 250 micrometers, it heated for 15 minutes at 80 degrees C in the argon gas air current, and further, it heated for 60 minutes at 70 degrees C among the vacuum, and the composite electrode with a thickness of 55micro was obtained. The obtained composite electrode was disconnected on 2x2cm square. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 0.1 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0023] Example of <<comparison 1>> The composite electrode with a thickness of 55 micrometers was obtained like the example 1 except simple substance sulfur powder not being included.

[0024] Example of <<comparison 2>> The composite electrode with a thickness of 55 micrometers was obtained like the example 1 except reduction poly aniline powder not being included.

[0025] Example of <<comparison 3>> The composite electrode with a thickness of 55 micrometers was obtained like the example 1 except DMcT powder not being included.

[0026] Example of <<comparison 4>> The composite electrode with a thickness of 35 micrometers was obtained like the example 2 except simple substance sulfur not being included. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 12.5 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0027] Example of <<comparison 5>> The composite electrode with a thickness of 53 micrometers was obtained like the example 3 except simple substance sulfur not being included. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 11.5 % of the weight to 100 % of the weight of

charges of NMP.

[0028] A lithium cell like drawing 1 was assembled by making into a positive electrode each electrode obtained in the above examples 1-3 and examples 1-5 of comparison. In drawing 1, 1 expresses a positive electrode. The laminating of this positive electrode 1, and the separator layer 2 which consists of a gel electrolyte with a thickness of 0.2mm and the negative electrode 3 which consists of a metal lithium foil with a thickness of 0.3mm was carried out, the power generation element of 2x2cm angle was built, and this was sealed with the sheathing film 4 of two upper and lower sides. The gel electrolyte gelled and prepared polyacrylonitrile 3.0g by 20.7g of solutions which dissolved LiPF<sub>6</sub> of LiBF<sub>4</sub> 4 and 0.5M of 1M in the mixed solvent (volume ratio 1:1) of ethylene carbonate/dimethyl carbonate. A sheathing film consists of a resin film which laminated aluminum, and the lead (not shown) of a positive electrode and a negative electrode is pulled out from the welding of an up-and-down film.

[0029] In 20 degrees C, the charge and discharge of each above-mentioned cell were repeatedly carried out with 1mA fixed current in 4.35-1.0V, the service capacity (unit: mAh) in each charge-and-discharge cycle was measured, and the charge-and-discharge cycle property was evaluated. A result is shown in Table 1. Moreover, the discharge curve of the 5th cycle eye of charge and discharge is shown in drawing 2 about the cell using the positive electrode of an example 1 and the examples 1-3 of comparison.

[0030]

[Table 1]

	放電容量 (mAh)			
	充放電サイクル数			
	1	5	30	50
実施例 1	6.0	5.8	5.5	5.3
実施例 2	5.2	4.9	4.6	4.3
実施例 3	5.0	4.9	4.6	4.2
比較例 1	2.2	1.9	1.7	1.5
比較例 2	5.6	4.0	2.8	1.6
比較例 3	4.6	3.8	3.3	2.8
比較例 4	1.8	1.8	1.5	1.3
比較例 5	1.6	1.7	1.5	1.2

[0031] Compared with the cell using the composite electrode of the examples 1, 2, and 3 of comparison which corresponds by the cell using the composite electrode of an example 1 according to this invention, service capacity is large, a high cell voltage is obtained and the fall of the service capacity in a charge-and-discharge cycle is small so that clearly from the above result. Moreover, in the composite electrode of examples 2 or 3 according to this invention, the amount of residual NMP(s) is parenchyma top zero, and NMP (capacity is not given) which does not participate in a cell reaction is not included on parenchyma.

[0032] <<example 4>> After dissolving 2.0g of DMcT powder in NMP7.0g, 10-8 S/cm and the RDI value dissolved further 1.0g of \*\* dope reduction poly aniline powder of 0.26, and the same conductivity as an example 1 obtained the \*\*\*\*\* DMcT-PAn-NMP solution of a bluish green color. In this solution, addition mixture of the 1.0g of the simple substance sulfur powder was carried out, and the slurry was prepared. After the gap applied this slurry on metal copper foil with a thickness of 10 micrometers using the applicator which is 150 micrometers, it heated for 15 minutes at 80 degrees C in the argon gas air current, and further, it heated for 60 minutes at 70 degrees C among the vacuum, and the composite electrode with a thickness of 35 micrometers was obtained. The obtained composite electrode was disconnected on 2x2cm square. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 0.2 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0033] <<example 5>> After dissolving 2.0g of DMcT powder in NMP7.0g, 10-8 S/cm and the RDI value dissolved 1.0g of \*\* dope reduction poly aniline powder of 0.30, the same conductivity as an example 3 added 9.7g of NMP(s) further, and the DMcT-PAn-NMP solution of a bluish green color was obtained. In this solution, it added 0.25g and 1.0g of simple substance sulfur powder, acetylene black powder was uniformly mixed in it, and the black slurry was obtained in it. After the gap applied this black slurry on metal copper foil with a thickness of 30 micrometers using the applicator which is 250 micrometers, it heated for 15 minutes at 80 degrees C in the argon gas air current, and further, it heated for 60 minutes at 70 degrees C among the vacuum, and the composite electrode with a thickness of 55micro was obtained. The obtained composite electrode was disconnected on 2x2cm square. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 0.1 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0034] <<example 6>> After dissolving 1.5g of powder of s-triazine-2,4,6-trithiol (hereafter referred to as TTA) in NMP7.5g, the \*\* dope of the poly aniline (the NITTO DENKO make, tradename anilide) was carried out in the alkali solution, 10-8 S/cm and the RDI value dissolved 1.0g of \*\* dope reduction poly aniline powder of 0.18, and the conductivity returned and obtained by the hydrazine obtained the TTA-PAn-NMP solution. Furthermore, 1.0g and 0.5g of acetylene black powder were added, simple substance sulfur powder was mixed uniformly, and the black slurry was obtained. After the gap applied this black slurry on metal copper foil with a thickness of 30 micrometers using the applicator which is 250 micrometers, it heated for 15 minutes at 80 degrees C in the argon gas air current, and further, it heated for 60 minutes at 80 degrees C among the vacuum, and the composite electrode with a thickness of 58micro was obtained. The obtained composite electrode was disconnected on 2x2cm square. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 0.05 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0035] <<example 7>> 2.0g of DMcT(s) was dissolved in NMP7.0g, and the DMcT-NMP solution was obtained. In this solution, 0.5g of metal copper powders whose mean particle diameter is 1 micrometer was added, and the ink which wore redness for a while was obtained.



The \*\* dope of the poly aniline (the NITTO DENKO make, tradename anilide) was carried out in the alkali solution, 10-8 S/cm and the RDI value added 1.0g of \*\* dope reduction poly aniline powder of 0.28 in this ink, and the conductivity returned and obtained by the hydrazine dissolved in it. Furthermore, addition mixture of the 1.0g of the simple substance sulfur powder was carried out. After using and applying the applicator of 150-micrometer gap on the titanium foil with a thickness of 10 micrometers and heating the obtained ink at 80 degrees C in Ar gas air current for 15 minutes, it heat-treated for 60 minutes at 80 degrees C under reduced pressure of 1cmHg, and the composite electrode with a thickness of 35 micrometers was obtained. The obtained electrode was disconnected on 2x2cm square. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 0.05 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0036] <<example 8>> The composite electrode with a thickness of 35 micrometers was obtained like the example 4 except having used copper foil with a thickness of 10 micrometers which has the silver plating layer which replaced with copper foil with a thickness of 10 micrometers, and was formed in the thickness of about 2000A with electroless plating. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 0.15 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0037] <<example 9>> The composite electrode with a thickness of 55 micrometers was obtained like the example 5 except having used copper foil with a thickness of 30 micrometers which has the silver plating layer which replaced with copper foil with a thickness of 30 micrometers, and was formed in the thickness of about 1micro with electroless plating. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 0.1 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0038] <<example 10>> The composite electrode with a thickness of 62 micrometers was obtained like the example 6 except having used copper foil with a thickness of 35 micrometers which has the silver plating layer which replaced with copper foil with a thickness of 30 micrometers, and was formed in the thickness of about 2.5 micrometers with electroless plating. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 0.05 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0039] <<example 11>> It replaced with the metal copper powder whose mean particle diameter is 1 micrometer, and the electrode with a thickness of 35 micrometers was obtained like the example 7 except having used the end of metal silver dust whose mean particle diameter is 1.5 micrometers.

[0040] Example of <<comparison 6>> It replaced with metal copper foil or the copper foil which carried out silver plating, and the composite electrode with a thickness of 35 micrometers was obtained like the example 4 or the example 8 except having used the titanium foil with a thickness of 10 micrometers. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 0.5 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0041] Example of <<comparison 7>> The composite electrode with a thickness of 35 micrometers was obtained like the example 4 or the example 8 except simple substance sulfur not being included. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 12.5 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0042] Example of <<comparison 8>> It replaced with metal copper foil or the copper foil which carried out silver plating, and the composite electrode with a thickness of 55 micrometers was obtained like the example 5 or the example 9 except having used the titanium foil with a thickness of 30 micrometers. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 0.6 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0043] Example of <<comparison 9>> The composite electrode with a thickness of 32 micrometers was obtained like the example 5 or the example 9 except simple substance sulfur not being included. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 13.0 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0044] Example of <<comparison 10>> It replaced with metal copper foil or the copper foil which carried out silver plating, and the composite electrode with a thickness of 55 micrometers was obtained like the example 6 or the example 10 except having used the titanium foil with a thickness of 30micro. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 1.2 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0045] Example of <<comparison 11>> The composite electrode with a thickness of 53 micrometers was obtained like the example 5 or the example 9 except simple substance sulfur not being included. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 10.5 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0046] Example of <<comparison 12>> The composite electrode with a thickness of 35 micrometers was obtained like the example 7 or the example 11 except having used the ink which does not add a metal copper powder or the end of metal silver dust. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 0.4 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0047] Example of <<comparison 13>> The composite electrode with a thickness of 32 micrometers was obtained like the example 7 or the example 11 except simple substance sulfur not being included. The amount of survival of NMP in the composite electrode computed from the weight difference and charge of a composite electrode before and behind vacuum heating was 9.5 % of the weight to 100 % of the weight of charges of NMP.

[0048] Each electrode of the above-mentioned examples 4-11 and the examples 6-13 of comparison was used for the positive electrode, and a lithium cell like drawing 1 was assembled like the example 1. However, the gel electrolyte was prepared by gelling polyacrylonitrile 3.0g by 20.7g of solutions which dissolved LiPF<sub>6</sub> of LiBF<sub>4</sub> and 0.3M of 1M in ethylene carbonate / dimethyl carbonate mixed solvent (volume ratio 1:1). In 20 degrees C, the charge and discharge of these cells were repeatedly carried out with 1mA fixed current in 4.35-1.0V, the service capacity in each charge-and-discharge cycle was measured, and the charge-and-discharge cycle property was evaluated. A result is shown in Table 2. Moreover, the discharge voltage of the 5th cycle eye of charge and discharge is shown in drawing 3 about the cell using the positive electrode of an example 4 and the examples 6 and 7 of comparison.

[0049]

[Table 2]

	放電容量 (m A h)			
	充放電サイクル数			
	1	5	30	50
実施例 4	5.2	4.9	4.6	4.3
実施例 5	4.8	4.5	4.2	3.8
実施例 6	5.6	5.1	4.8	4.2
実施例 7	4.9	5.1	4.7	4.5
実施例 8	5.5	5.2	4.8	4.5
実施例 9	4.8	4.6	4.3	4.0
実施例 10	5.8	5.3	5.0	4.5
実施例 11	5.0	4.8	4.6	4.4
比較例 6	4.8	4.2	3.3	2.2
比較例 7	1.8	1.8	1.5	1.3
比較例 8	4.5	4.0	3.2	2.0
比較例 9	1.6	1.7	1.4	1.2
比較例 10	5.3	4.4	3.4	2.4
比較例 11	2.1	1.8	1.6	1.5
比較例 12	4.6	4.1	3.4	2.3
比較例 13	1.7	1.6	1.5	1.3

[0050] Compared with the cell using the composite electrode of the example of comparison which corresponds, respectively, service capacity is large and the cell using the composite electrode according to this invention has the small fall of the service capacity in a charge-and-discharge cycle so that clearly from the above result.

[0051]

[Effect of the Invention] the rechargeable battery of the former [ composite electrode / of this invention ] -- the cell which has a \*\*\*\*\* capacity and has high voltage is given Furthermore, into charge and discharge, dissipation out of the positive electrode of a positive active material is mitigated, and the composite electrode of this invention gives a high-energy density rechargeable battery with few falls of the service capacity in charge and discharge. In addition, although the example showed only the example applied to the cell, if the composite electrode of this invention is used for a counter electrode, biochemistry sensors, such as an electrochromic element with a quick coloring / fading speed and an early glucose sensor of a speed of response, can be obtained. Moreover, an electrochemistry analog memory with quick writing and read-out speed can also be constituted.

---

[Translation done.]